

**PAT-NO:** JP363128166A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 63128166 A  
**TITLE:** EXTERNAL PARTS FOR TIMEPIECE  
  
**PUBN-DATE:** May 31, 1988

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
IMAI, KIYOHIRO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
SEIKO EPSON CORP N/A

**APPL-NO:** JP61273591

**APPL-DATE:** November 17, 1986

**INT-CL (IPC):** C23C014/08 , C23C014/32 , G04B037/22

**US-CL-CURRENT:** 427/529 , 428/704

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To provide parts having superior corrosion and wear resistances, adhesion and high ornamental value by carrying out

**two-color finishing with a golden gold alloy film and a hard titanium oxide film having a blue color tone.**

**CONSTITUTION:** A stainless steel (**SUS 304**) watchcase 1 is coated with  $\geq 23\text{-k}$ . Au-Ni-In alloy film 2 by electroplating. The coated case 1 is set in a vacuum chamber and subjected to ionic bombardments by impressing a prescribed voltage in gaseous Ar to clean the surface of the case 1. The vacuum chamber is then returned to a prescribed pressure by exhausting the gaseous Ar, oxygen is introduced to a prescribed pressure and plasma is generated by impressing a prescribed voltage to coat the case 1 with a blue **titanium oxide** film 3 by **ion plating**. The part of the case 1 on which the blue film 3 is left is masked with an org. resist 4, the resist 4 is baked and the film 3 is removed except the masked part with a removing soln. contg. a strong acid. The resist 4 is finally removed with an org. solvent and a two-color finished case is obtd.

**COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-128166

⑮ Int.Cl.

C 23 C 14/08  
14/32  
G 04 B 37/22

識別記号

厅内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)5月31日

8520-4K

8520-4K

B-7620-2F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑰ 発明の名称 時計用外装部品

⑲ 特願 昭61-273591

⑳ 出願 昭61(1986)11月17日

㉑ 発明者 今井 清博 長野県岡谷市長地2240番地 岡谷プレシジョン株式会社内

㉒ 出願人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会社

㉓ 代理人 弁理士 最上 務 外1名

## 明細書

## 5 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は金属または合金の表面に金あるいは金合金層とイオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜により、金色と青系色の二色に仕上げた時計用外装部品に関するもの。

## 1. 発明の名称 時計用外装部品

## 2. 特許請求の範囲

(1) 金属または合金を用いた時計用外装部品の表面に金あるいは金合金層と、イオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を複層して形成し、上層を部分的に剥離し、一部分あるいは全体に二色の層を形成したことを特徴とする時計用外装部品。

(2) 酸化チタン被膜が TiO<sub>2</sub> 又は TiO<sub>2</sub>: の内の一層又は二層の化合物を主体としていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の時計用外装部品。

(3) 金属または合金が、ステンレス、金、銅合金、アルミ合金、亜鉛合金、鉄合金であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の時計用外装部品。

## 〔発明の概要〕

本発明は時計用外装部品において金属または合金の素材上を、金あるいは金合金層とし、イオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を被覆して複層し、さらに上層を部分的に剥離することにより、一部または全体に金色と青系色との二色の色調を有する耐食性、密着性、耐摩耗性に優れた装飾的価値の高い時計用外装部品を提供するところにある。

## 〔従来の技術〕

従来の金色と青系色の二色を形成した時計用外装部品は、金メッキと青系色塗装による組合せ

たは、アルマイド法による組合せによるものであつた。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし従来の方法では、青系色塗装はマスキング治具等で機械的に行う必要があり複雑な立体形状の時計ケース等では、マスキング治具費用が高価であり、応用はほとんど不可能であつた。また、アルマイドでは傷がついた場合に耐食性が劣化するという問題点があつた。又これらの方法による外観は、金属感がなく低級品の一部程度に限定されていた。本発明はこの様な問題点を解決するもので、その目的とするところは化学的に安定な金あるいは金合金層による金色と、表面硬度がHV1000を有する耐摩耗性、耐擦傷性、耐食性に優れた青色系の色調を呈するチタン系硬質被膜層を用いて二色に仕上げることにより、耐食性、耐摩耗性、密着性に優れた装飾的価値の高い時計用外装部品を提供するところにある。

である金あるいは金合金層が時計用外装部品として要求される耐食性を確保している。

上層として積層される酸化チタン被膜はイオンプレーティング法により形成されるが、一般的にイオンプレーティング法により得られる被膜は相対的にピンホールの介在するものがほとんどであるため、該被膜を被膜する以前に高耐食金属である金または金合金メッキを施し、耐食性品質を確保しておく必要がある。素材としての金属又は合金が鋼合金、亜鉛、亜鉛合金、アルミ合金、鉄合金等の低耐食性材料の場合、金あるいは金合金層の下地層として銅メッキ、ニッケルメッキ、クロムメッキ等を单一または数種を積層することにより耐食性をある程度確保するのが一般的である。次に金あるいは金合金層上にイオンプレーティング法により青系色の酸化チタン被膜を被覆する。該被膜はHV1000以上の硬度を有するため、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、且つイオンプレーティング法により生成されるため下地層としての金あるいは金合金との密着性が極めてよく、また金

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために本発明の時計用外装部品は、

- (1) 金属又は合金の表面に金あるいは金合金層とイオンプレーティング法による青系の色調を呈する酸化チタン被膜を積層して形成し、上層を部分的に剥離し、一部分あるいは全体に二色の層を形成したことを特徴とする。
- (2) 酸化チタン被膜がTiO<sub>2</sub>又はTiO<sub>2</sub>の内の一極又は二極の化合物であることを特徴とする。
- (3) 金属または合金が、ステンレス、金、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金を被覆した鋼合金、アルミ合金、亜鉛合金、鉄合金であることを特徴とする。

## 〔作用〕

本発明の上記構成によれば金属または合金材料の時計用外装部品の表面に金あるいは金合金層の金色と酸化チタン被膜の青系色とを用いた二色の仕上げを形成していることにより、高耐食性金属

あるいは金合金層との熱膨脹率の差も少なくイオンプレーティング処理後の素材の温度低下による剥離現象を全く無い。さらに酸化チタン被膜の色調が青系色のため時計用外装部品として十分な装飾的価値を有している。次に該青系色の酸化チタン被膜を部分的に残したい部分に有機系レジストによりマスキングし、マスキング部以外の該被膜を剥離し、さらに該被膜をマスキングした有機系レジストを剥離することにより一部分あるいは全体に二色の色調を有する時計用外装部品に仕上げる。前記構成により素材としての金属あるいは金合金の耐食性を向上させ、外観及び品質とも優良の金あるいは金合金層とイオンプレーティング法による密着性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた青系色被膜とを一部分あるいは全体に二色を呈する時計用外装部品への適用を可能としたものである。該金あるいは金合金の厚さは3μmから5μmが経済的又は機能的に最適であるが凹部の場合は耐摩耗性が要求されないため0.1μm程度まで膜厚を薄くすることができる。また凸部の場合は耐摩耗

性が要求されるため、形状によつては10μmまで厚付けする必要がある。

金合金の組成においては金を基本とした合金で且つ金色系外観であればすべて適用できる。次にイオンプレーティング法による青系色の酸化チタン被膜は、チタン又はチタン合金を蒸発源とし酸ガスを反応性ガスとして生成されるチタンと酸素元素との化合物が適用できうる。該被膜の厚みは生産性、機能性より1μm～2μmの範囲が最適であるが0.2μm～5μmの範囲に拡げてもHV1000以上と併いため耐摩耗性、耐擦傷性、密着性の効果は何ら劣らない。二色仕上げの方法については前述の方法以外に金あるいは金合金層形成後、金あるいは金合金色を残したい部分に無機系レジストにてマスキングし、イオンプレーティング法により全面に青系色被膜を被覆したのち、無機系レジストを剥離することにより容易に二色仕上げが可能となる。二つの方法の使い分けはレジスト面積をより少なくし生産性を上げる目的で選択するのが一般的である。

後第1図(c)に示す様にマスキング部以外の青系色被膜層3を強酸系剝離液により剥離し、次に第1図(d)に示す様に部分マスキングした有機レジスト4を有機系溶剤により剥離し二色仕上げ時計ケースを製作した。この方法にて製作したステンレス時計ケースは、青系色被膜層の硬度がHV1200あり、人工汗耐食試験(40°C×湿度90%×48Hr)、人工海水(40°C×湿度90%×48Hr)、折り曲げ試験(180°折り曲げ)、熱ショック試験(300°C×10分加熱→水中急冷、5回繰り返し)、耐摩耗試験(牛皮上にて500g荷重を時計ケースにかけ、5cmストロークにて時計ケースの二色境界部を3万回繰りつける)、耐擦傷試験(ビニタイル上1mより20回繰り返し落し落下する)を行ない上記試験結果はすべて時計ケースとしての耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性を十分満足するものであった。

以下本発明について実施例に基づいて説明する。

#### [実施例1]

ステンレス材料(日立304)により形成された時計ケースに電気メッキにより23kV以上Au-Ni-Iロ合金被膜6μmを被覆した。前記ステンレス製時計ケースをイオンプレーティングに先だちアルゴンガスを10Pa、基板への印加電圧0.5kVでイオンポンバードメントを行い時計ケース表面のクリーニングを行つた。次にアルゴンガスを排出し真空室内を $3 \times 10^{-2}$ Paに戻した後、改めて反応性ガスとして酸素を $2 \times 10^{-1}$ Paまで導入し、基板電圧を0.3kV印加し、プラズマを発生させ、金属チタンをボード加熱方式で加熱蒸発させチタンと酸素の化合物である青系色の酸化チタン被膜を1μm被覆した。第1図(a)は上記方法により形成した時計ケースの被膜の構成を示す。次に第1図(b)に示す様に青系色被膜層3を残したい部分に有機レジスト4を用いてマスキングを行ない、マスキング焼成

#### [実施例2]

黄銅材料の時計ケースを用い、下地層としてニッケルメッキを5μm施し、その上にAu-Ni-Iロ合金メッキを5μm施した。この状態を第2図(a)に示す。次に第2図(b)に示す様に金層T1を蒸発源とし、酸素を反応性ガスとしてイオンプレーティングを行い該Au-Ni-Iロ合金メッキ層2上に青系色被膜層3を3μm被覆した。次に第2図(d)に示す様に無機レジスト7を有機系溶剤により剥離し金色と青系色の二色時計ケースを製成した。この場合の時計ケースの青系色被膜層の表面硬度はHV1500を有し、[実施例1]と同様の品質試験の結果、時計ケースとしての耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性を十分満足できた。

#### [発明の効果]

以上述べた如く本発明によれば時計用外装部品

の表面に化学的安定で且つ装饰的価値の高い金あるいは金合金層による金色と裏面硬度がHv 1000以上を有する耐食性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れた酸化チタン被膜層の青系色とを用いて二色に仕上げたことにより、従来にない耐食性、密着性、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、且つ金色と青系色とのコンビネーションによる装饰的価値の非常に高い時計用外装部品を提供することが可能となつた。適用に当つては時計用文字板、針、バンド等の時計用外装部品はもちろんメガネフレーム、ライター、ネクタイピン、袋身具等の装饰部品すべてに適用可能である。

#### 4. 凹面の簡単な説明

第1図、第2図は本発明による時計用外装部品の実施例の各工程を示す断面図である。

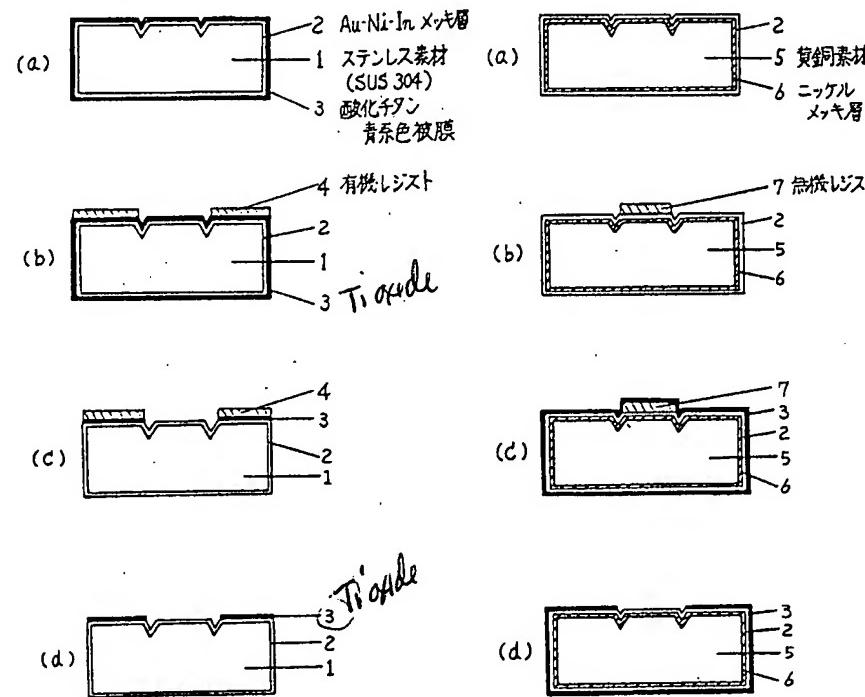
- 1 … ステンレス(SUS 304)素材
- 2 … Au-Ni-In Xeキ層
- 3 … 酸化チタン青系色被膜
- 4 … 有機レジスト

- 5 … 黄銅素材
- 6 … ニッケルメッキ層
- 7 … 無機レジスト

以 上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 弁理士 最上 游  
他1名



第1図

第2図